

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

10 SEP 2004

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084918 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 67/22,**
69/65(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02407**(22) Internationales Anmeldedatum:
10. März 2003 (10.03.2003)(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) Angaben zur Priorität:
A523/2002 4. April 2002 (04.04.2002) **AT**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA NFG
GMBH & CO KG [AT/AT]; St.Peter-Strasse 25, A-4021
Linz (AT).**[AT/AT]; Raiffeisenweg 24/5, A-4203 Altenberger bei
Linz (AT). **HOLUB, Bernhard [AT/AT];** Winklfeld 2,
A-4072 Strassham (AT).(74) Anwalt: **LINDINGER, Ingrid; DSM Fine Chemicals
Austria Nfg Gmgh & Co KG, St-Peter-Strasse 25, A-4021
Linz (AT).**(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ,
EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, RU,
SC, SD, SG, SL, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**(84) Bestimmungsstaaten (regional): **europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).**

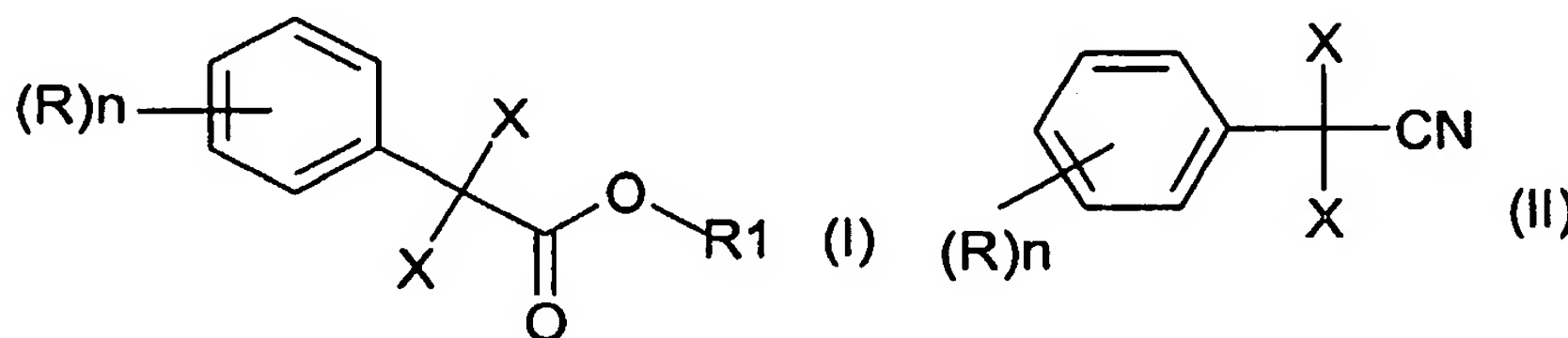
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRICH, Sylvia**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING 2,2-DICHLORO OR DIBROMO-PHENYL ALKYL ACETATES**(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2,2-DICHLORO-ODER DIBROMO-PHENYLESSIGSÄURE-
ALKYLESTERN**

(57) **Abstract:** The invention relates to an improved method for producing 2,2-dichloro or dibromo-phenyl alkyl acetates of formula (I), in which X represents Cl or Br, n represents a whole number from 1 to 5, R represents hydrogen, C₁-C₈ alkyl, aryl, heteroaryl, C₁-C₈ alkoxy, aryloxy or halogen and R₁ represents C₁-C₈ alkyl. According to said method, a 2,2-dichloro- or dibromo-phenylacetone nitrile of formula (II) is reacted in 0.8 to 2 mol water per mol nitrile of formula (II), 1 to 8 mol alcohol of formula R₁OH (III) per mol nitrile of formula (II) and in the presence of 1 to 3 mol HCl or HBr per mol nitrile of formula (II), optionally in the presence of a solvent that is inert in the reaction conditions, to form the corresponding 2,2-dichloro- or dibromo-phenyl alkyl acetates of formula (I), whereby the reaction temperature in the first phase lies between 30 and 60 °C and in the second phase between 60 and 100 °C. Once the reaction has taken place, the reaction mixture is cooled to between 20 and 40 °C, diluted with water and the 2,2-dichloro- or dibromo-phenyl alkyl acetate of formula (I) is isolated.

(57) **Zusammenfassung:** Verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dichloro- oder Dibromophenylelessigsäurealkylester der Formel in der X Cl oder Br ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 5 sein kann, R Wasserstoff, C₁C₈-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C₁-C₈-Alkoxy, Aryloxy oder Halogen und R₁ C₁-C₈-Alkyl bedeuten, bei welchem ein 2,2-Dichlor- oder Dibrom-phenylacetoneitril der Formel in 0,8 bis 2 mol Wasser pro mol Nitril der Formel (II), 1 bis 8 mol Alkohol der Formel R₁ OH (III), pro mol Nitril der Formel (II) und in Gegenwart von 1 bis 3 mol HCl oder HBr pro mol Nitril der Formel (II), gegebenenfalls in Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels zu dem entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibrom-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) umgesetzt wird, wobei die Reaktionstemperatur in der ersten Phase der Umsetzung bei 30 bis 60°C und in der zweiten Phase bei 60 bis 100°C liegt, worauf nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch auf 20 bis 40°C abgekühlt und mit Wasser verdünnt wird, und der entsprechende 2,2-Dichloro- oder Dibrom-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) isoliert wird.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2,2-DICHLORO- ODER
DIBROMO-PHENYLESSIGSÄUREALKYLESTERN

2,2-Dichloro-oder Dibromo-phenylessigsäurealkylester werden als Intermediate beispielsweise bei der Herstellung von Pestiziden oder als Vulkanisationsbeschleuniger für Elastomere eingesetzt.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte anfänglich, wie beispielsweise in EP 0 075 356 beschrieben wird, durch Reaktion von Phosphorpentachlorid mit einem Phenylglyoxylsäureester, der aus Benzoylcyanid erhalten wurde. Da Benzoylcyanid ein sehr teures Edukt war, wurde als Alternative Benzylcyanid als Edukt für die Herstellung von 2,2-Dichlorphenylacetonitril verwendet, beispielsweise analog EP 0 518 412, das sodann gemäß EP 0 075 356 in den gewünschten 2,2-Dichlorphenylessigsäurealkylester überführt wird.

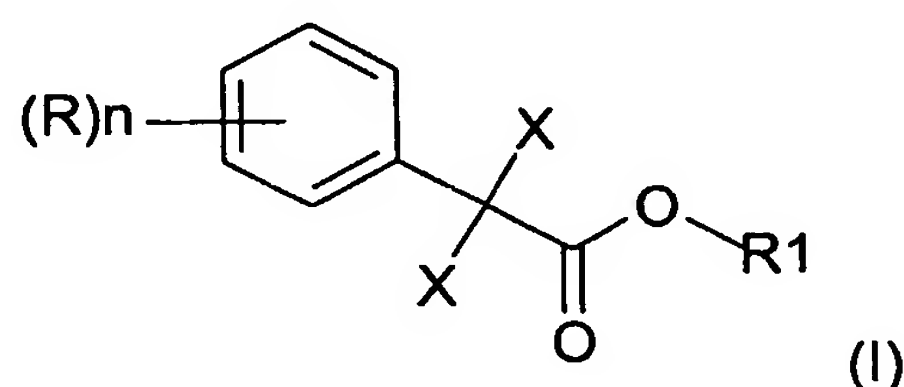
Dabei wird 2,2-Dichlorphenylacetonitril mit Wasser und einem Alkohol in Gegenwart eines Halogenwasserstoffes, bevorzugt gasförmige HCl, bei einer Temperatur von 0 bis 80°C, bevorzugt von 15 bis 50°C umgesetzt.

Ein Problem bei der in EP 0 075 356 beschriebenen Verfahrensweise ist die Bildung des Nebenproduktes 2,2-Dichlorphenylacetamid, das sodann aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden muss und die Ausbeute an der gewünschten Endverbindung deutlich mindert. Ein weiteres Problem ist, bei Verwendung von Ethanol als Alkohol und HCl, die Bildung von Ethylchlorid, einem giftigen, leicht entzündlichem Nebenprodukt, das nicht emittiert werden darf. Weitere Nebenreaktionen sind die Hydrolyse des Endproduktes zum entsprechenden Phenylglyoxylsäureester bzw. zu Phenylglyoxylsäure. Um den Spezifikationen für die Weiterverarbeitung zu genügen, dürfen diese Nebenprodukte, wie etwa Phenylglyoxylsäure, jedoch nur in äußerst geringen Mengen im Endprodukt vorhanden sein.

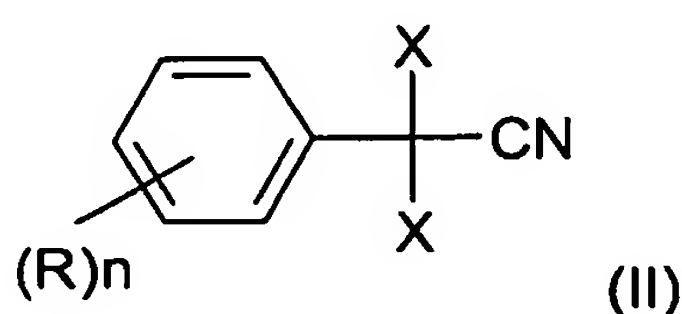
Bei der Herstellung der 2,2-Dichlorphenylessigsäurealkylester unter den in EP 0 075 356 beschriebenen Parametern und Verfahrensablauf wird das gewünschte Endprodukt zudem in Ausbeuten von lediglich bis zu 75% und mit hohen Anteilen an den verschiedensten Nebenprodukte erhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylestern zu finden, das die gewünschten Produkte in höheren Ausbeuten und mit höherer Reinheit erhältlich macht.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel

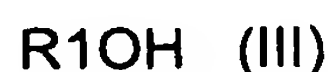


in der X Cl oder Br ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 5 sein kann, R Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C₁-C₈-Alkoxy, Aryloxy oder Halogen und R₁ C₁-C₈-Alkyl, bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein 2,2-Dichlor- oder Dibrom-phenylacetonitril der Formel



in der X, n und R wie oben definiert sind,

in 0,8 bis 2 mol Wasser pro mol Nitril der Formel (II), 1 bis 8 mol Alkohol der Formel



in der R₁ wie oben definiert ist, pro mol Nitril der Formel (II) und

in Gegenwart von 1 bis 3 mol HCl oder HBr pro mol Nitril der Formel (II), gegebenenfalls in Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels

zu dem entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) umgesetzt wird, wobei die Reaktionstemperatur in der ersten Phase der Umsetzung bei 30 bis 60°C und in der zweiten Phase bei 60 bis 100°C liegt, worauf nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch auf 20 bis 40°C abgekühlt, mit Wasser verdünnt wird, und der entsprechende 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) isoliert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein 2,2-Dichlor- oder Dibrom-phenylacetonitril der Formel (II) mit Wasser, Alkohol R₁OH und HCl oder HBr, gegebenenfalls in Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels zu dem entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) umgesetzt.

In der Formel (II) bedeutet X Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor.

n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 5.

R kann dabei Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C₁-C₈-Alkoxy, Aryloxy oder Halogen bedeuten.

Unter C₁-C₈-Alkyl sind dabei lineare, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, wie etwa Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, Cyclopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Propyl, Cyclopropyl, Hexyl oder Octyl, zu verstehen.

Bevorzugt sind lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylreste.

Unter C₁-C₈-Alkoxy sind Alkoxyreste mit 1 bis 8 C-Atomen zu verstehen, wobei der Alkylteil linear oder verzweigt sein kann, wie etwa Methyloxy, Ethyloxy, i-Propyloxy, n-Propyloxy, n-Butyloxy, tert.-Butyloxy, n-Propyloxy, Hexyloxy oder Octyloxy.

Bevorzugt sind lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkoxyreste.

Die Alkyl- oder die Alkoxygruppe kann gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, wie etwa gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppen, Halogen, Alkoxy, Aryloxy u.s.w., substituiert sein.

Unter Aryl und Aryloxy sind bevorzugt aromatische Reste mit 6 bis 20 C-Atomen, wie Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Indenyl, Fluorenyl, Phenoxy u.s.w. zu verstehen.

Bevorzugt sind als aromatische Reste Phenyl und Phenoxy.

Die Arylgruppe kann gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, wie etwa gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppen, Halogen, Alkoxy, Aryloxy u.s.w., substituiert sein.

Die Arylgruppe kann aber auch an den Phenylring anneliert sein, sodass der Phenylring und R gleich Aryl ein gegebenenfalls substituiertes, kondensiertes aromatisches Ringsystem, wie etwa Indenyl, Fluorenyl, Naphthyl, u.s.w., bilden.

Unter Heteroaryl sind aromatische Reste, die zumindest ein S-, O- oder N-Atom im Ring oder Ringsystem enthalten. Dies sind beispielsweise Furyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thienyl, Isothiazolyl, Imidazolyl, Chinolyl, Benzothienyl, Indolyl, Pyrrolyl u.s.w..

Die Heteroarylgruppe kann gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, wie etwa gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppen, Halogen, Alkoxy, Aryloxy u.s.w., substituiert sein.

Die Heteroarylgruppe kann aber auch an den Phenylring anneliert sein, sodass der Phenylring und R gleich Heteroaryl ein gegebenenfalls substituiertes, kondensiertes Ringsystem, wie etwa Chinolinyll, Indolyl, Isoindolyl, Cumaronyl, Phthalizinyll, u.s.w. bilden.

Unter Halogen sind Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, wobei Fluor, Brom und Chlor bevorzugt sind.

Falls R nicht Wasserstoff ist, dann bedeutet n bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 oder 2.

Bevorzugt bedeutet R Wasserstoff, einen unsubstituierten, linearen oder verzweigten C₁-C₄-Alkyl- oder Alkoxyrest, unsubstituiertes Phenyl oder Phenoxy, oder Chlor.

Besonders bevorzugt bedeutet R Wasserstoff.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Edukte der Formel (II) sind käuflich erwerbbar oder können beispielsweise aus Benzylcyanid, etwa gemäß EP 0 518 412, hergestellt werden.

Die Nitrile der Formel (II) werden erfindungsgemäß mit 0,8 bis 2 mol Wasser pro mol Nitril der Formel (II), 1 bis 8 mol Alkohol der Formel R_1OH (III) pro mol Nitril der Formel (II) und 1 bis 3 mol HCl bzw. HBr pro mol Nitril der Formel (II) umgesetzt.

Als Alkohol der Formel (III) eignen sich solche worin R_1 C_1 - C_8 -Alkyl bedeutet. Beispiele dafür sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, i-Butanol, n-Pentanol oder n-Hexanol.

Die Auswahl des Alkohols hängt dabei vom gewünschten Ester im Endprodukt ab. Bevorzugt wird als Alkohol der Formel (III) Methanol, Ethanol oder n-Butanol, besonders bevorzugt Ethanol eingesetzt.

Der Alkohol der Formel (III) wird dabei in einer Menge von 1 bis 8 mol pro mol Nitril der Formel (II), bevorzugt von 3 bis 5 mol pro mol Nitril der Formel (II), eingesetzt. Größere Mengen an Alkohol können gewünschtenfalls auch eingesetzt werden, sind jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll.

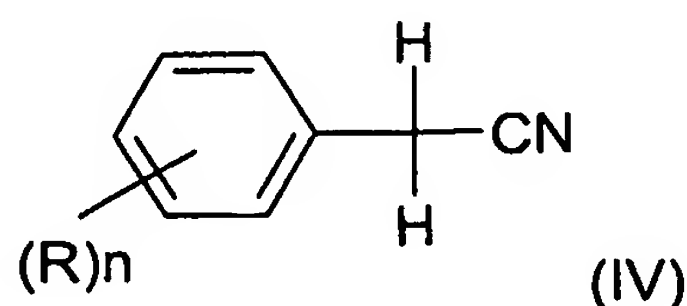
Wird der Alkohol in einer Menge von 1 bis etwa 3 mol pro mol Nitril eingesetzt, so ist es von Vorteil ein zusätzliches, unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel einzusetzen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Ether, wie etwa Methyl-tert.butylether (MTBE), Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan oder höhere Ether, wie etwa Ethylenglykoldimethylether u.s.w. oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie etwa Toluol, Hexan, Heptan, Dichlormethan, Chlorbenzol u.s.w..

Wasser wird dem Reaktionsgemisch in einer Menge von 0,8 bis 2 mol pro mol Nitril der Formel (II), bevorzugt von 0,9 bis 1,5 mol pro mol Nitril der Formel (II), zugesetzt.

Weiters werden 1 bis 3 mol HCl bzw. HBr pro mol Nitril der Formel (II) zugegeben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Nitril der Formel (II) zuerst in dem gewünschten Alkohol der Formel (III), gegebenenfalls einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel und in Wasser gelöst werden, worauf anschließend gasförmige HCl bzw. HBr eingeleitet wird. Als gasförmige HCl bzw. HBr kann dabei auch das bei der Chlorierung mit Chlorgas, bzw. Bromierung mit Br₂ von gegebenenfalls substituierten Benzylcyanid zu den gewünschten Nitrilen der Formel (II), beispielsweise gemäß EP 0 518 412, erhaltenen HCl- bzw. HBr-Abgas eingeleitet werden, wodurch eine direkte Kopplung der Herstellung des Nitrileduktes der Formel (II) an die Herstellung des gewünschten Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylesters der Formel (I) erzielt werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I), das dadurch gekennzeichnet ist, dass in einer 1. Stufe ein gegebenenfalls substituiertes Benzylcyanid der Formel



mit Chlor, in Gegenwart katalytischer Mengen an Salzsäuregas, bzw. mit einem Bromierungsmittel zu dem korrespondierenden Nitril der Formel (II) umgesetzt wird, und das sich bildende HCl- bzw. HBr-Abgas in der zweiten Stufe zur Umsetzung des Nitrils der Formel (II) zu dem entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) eingesetzt wird.

Stufe 1 kann dabei analog EP 0 518 412 durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Variante wird für die Umsetzung des Nitrils der Formel (II) ein Alkohol/Wasser/HCl-bzw. HBr-Gemisch verwendet.

Dieses Dreiergemisch kann dadurch erhalten werden, dass in eine Mischung aus Wasser und Alkohol Salzsäuregas bzw. HBr eingeleitet wird.

Besonders bevorzugt wird das Alkohol/Wasser/HCl-bzw. HBr-Gemisch dadurch erhalten, dass das bei der Halogenierung mit Cl_2 oder Br_2 von gegebenenfalls substituierten Benzylcyaniden zu den gewünschten Nitrilen der Formel (II), beispielsweise gemäß EP 0 518 412, erhaltene HCl-bzw. HBr-Abgas in ein Gemisch aus Wasser und Alkohol geleitet wird. Dies hat den Vorteil, dass die Herstellung des Nitrils der Formel (II) nicht direkt mit der Herstellung des Dichloro-bzw. Dibromo-phenylelessigsäurealkylesters der Formel (I) gekoppelt werden muss. HCl bzw. HBr, die als Abgas aus der Halogenierung erhalten werden, können somit auch in Form einer wässrig, alkoholischen Lösung zwischengelagert werden.

Das Gemisch kann aber auch durch Einleiten von HCl oder HBr, bzw. von HCl- oder HBr-Abgas in eine Lösung aus Alkohol und wässriger HCl bzw. HBr oder in Alkohol mit anschließendem Verdünnen mit Wasser erhalten werden.

Das gewünschte Molverhältnis im Dreiergemisch kann gegebenenfalls durch Verdünnen der vorhandenen wässrig, alkoholischen HCl- bzw. HBr-Lösung mit Alkohol und/oder Wasser eingestellt werden.

Wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Alkohol/Wasser/HCl-bzw. HBr-Gemisch eingesetzt, so kann zuerst das Nitril der Formel (II) vorgelegt und anschließend das Dreiergemisch zudosiert werden. Es kann jedoch auch das Dreiergemisch vorgelegt und dann das Nitril der Formel (II) zugegeben werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Umsetzung in der ersten Phase bei einer Temperatur von 30 bis 60°C, bevorzugt bei 35 bis 55°C.

Dazu wird beispielsweise entweder das Nitril der Formel (II) oder das Dreiergemisch vorgelegt, auf 30 bis 60°C erwärmt und anschließend bei dieser Temperatur die fehlende Reaktionskomponente zudosiert. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird sodann noch für einige Minuten bis zu mehreren Stunden, bevorzugt von 30 Minuten bis zu 5 Stunden, bei dieser Temperatur gerührt.

In der zweiten Phase wird das Reaktionsgemisch auf 60 bis 100°C, bevorzugt auf 65 bis 80°C erhitzt und wiederum noch für einige Minuten bis zu mehreren Stunden, bevorzugt von 30 Minuten bis zu 10 Stunden, bei dieser Temperatur gerührt.

Nach Kontrolle der vollständigen Umsetzung wird das Reaktionsgemisch auf 20 bis 40°C abgekühlt und soviel Wasser zugesetzt, dass das ausgefallene Ammoniumchlorid oder -bromid gerade gelöst wird und eine Phasentrennung eintritt. Anschließend kann die wässrige Phase gewünschtenfalls mittels üblicher Extraktionsmittel, wie etwa Hexan, Heptan, Toluol, Ether, oder Estern extrahiert werden. Der Extrakt wird dann mit der organischen Phase vereinigt.

Die Isolierung des Endproduktes kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass zunächst bei Normaldruck und einer Temperatur bis max. 90°C ggf. Extraktionsmittel, Wasser und Alkohol und sodann unter Vakuum Leichtsieder bzw. die Nebenprodukte Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäureethylester, Phenylelessigsäureethylester (aus unvollständiger Halogenierung) und Monochlor- oder Monobromphenylelessigsäureester, bis zu einem Erreichen einer konstanten Siedetemperatur abdestilliert werden, sodass das entsprechende Endprodukt der Formel (I) im Sumpf verbleibt. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt über Kopf destilliert werden.

Nach Vereinigung der organischen Phasen kann jedoch auch zuerst das Wasser am Wasserscheider abgetrennt werden und dann bei Normaldruck Alkohol und ggf. Extraktionsmittel abdestilliert werden.

Enthält das rohe Endprodukt noch zuviel organische Säuren, die durch die Hydrolyse des Produktes entstehen, so wird das Rohprodukt noch einmal mit einem der oben angeführten Extraktionsmittel und Alkohol versetzt und erneut destillativ aufgearbeitet, wobei eine Rückveresterung erfolgt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden 2,2-Dichloro- oder Dibromophenylelessig-säurealkylester der Formel (I) im Vergleich zum Stand der Technik höheren Ausbeuten und höheren Reinheiten erhalten, wobei wesentlich weniger Emissionen als bei bisher üblichen Verfahren entstehen und zudem durch die Abgasverwertung weniger Rohstoffe benötigt werden.

Beispiel 1: Laborversuch Chlorierung Benzylcyanid zu 2,2-Dichlorphenylacetonitril

1436g (12,27 mol) Benzylcyanid wurden in einen zuvor inertisierten Email-Autoklaven chargiert. Danach wurden 239g (6,55 mol = 0,533 Äq.) Salzsäuregas bei geöffnetem Abgasventil eingeleitet, danach das Abgasventil geschlossen und auf 40°C erwärmt.

Anschließend wurden 1830g (25,77 mol = 2,10 Äq.) Chlor über 6 Stunden bei 60-65°C und 3 bar eingeleitet. Dabei stieg die Temperatur innerhalb der ersten Minuten rasch an, blieb dann aber in Abhängigkeit von der Einleitgeschwindigkeit annähernd konstant. Bei Erreichen eines Innendruckes von 3 bar wurde das Abgasventil leicht geöffnet, sodass der Druck konstant bei 3 bar blieb.

Gegen Ende der Reaktion sanken Temperatur und Druck leicht ab. Nach Ende des Chloreinleitens wurde das Abgasventil geschlossen und 30 Minuten bei 55°C gerührt.

Danach wurde der Autoklav entspannt, und zum Austreiben von Chlor und HCl-Gas Stickstoff durchgeleitet.

Der Abgaswäscher wurde mit 2823g (61,3 mol = 5Äq.) Ethanol und 340g konzentrierter Salzsäure (12,27 mol = 1 Äq. entsprechend 221g Wasser und 3,26 mol = 0,266 Äq. = 119g Salzsäure) beschickt und das Abgas aus der Chlorierung bei 10-15°C zu 95% (solange kein Chlor (max. 3%) im Abgas war) eingeleitet. Dahinter war ein Sicherheitswäscher (mit 10%iger Natronlauge beschickt) geschaltet.

Das restliche Abgas wurde in 2 hintereinander geschaltene Wäscher mit 10%iger Natronlauge eingeleitet.

Ausbeute:

2200g 2,2-Dichlorphenylacetonitril (96,3% d.Th.)

3950g 24,5%ige ethanolische Salzsäure (Ausbeute an HCl aus der Chlorierung: 73% d.Th.)

Beispiel 2: Herstellung von 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester aus 2,2-Dichlorphenylacetonitril (2. Stufe Labor (Variante I))

70,0g (0,38 Mol) destilliertes 2,2-Dichlorphenylacetonitril, hergestellt nach Beispiel 1, wurden auf 40°C erwärmt.

Dann wurden innerhalb von 30 Minuten 123,57g einer aus einer Chlorierung analog Beispiel 1 erhaltenen ethanolischen Salzsäure (30,22g = 0,83 mol entsprechend 2,18Äq. Salzsäure, 6,77g = 3,76 mol = 0,99 Äq. Wasser und 86,6g = 1,88 mol = 4,95 Äq. Ethanol) bei 40°C zudosiert und nach erfolgter Zugabe weitere 2 Stunden bei 40°C gerührt. Danach wurde auf 75°C erhitzt und weitere 3 Stunden gerührt. Nach Kontrolle der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch auf 30°C abgekühlt und 115g Wasser zugegeben.

Das Gemisch wurde bis zum vollständigen Lösen des Feststoffes (Ammoniumchlorid) gerührt. Danach wurde die organische Phase abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase mit 18g Hexan extrahiert. Der organische Extrakt wurde mit der zuvor erhaltenen Produktphase vereinigt und zunächst bei Normaldruck zur Abtrennung von Ethanol, Wasser und Hexan destilliert. Anschließend wurde bei 10 mbar bis zum Erreichen einer konstanten Siedetemperatur von 128°C andestilliert.

Der verbleibende Sumpf enthielt 97,8% w/w 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester.

Ausbeute: 83,6g 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester (95% d.Th.) 97,8% w/w

Beispiel 3: Herstellung von 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester aus 2,2-Dichlorphenylacetonitril (2. Stufe Labor (Variante II))

123,57g einer aus einer Chlorierung analog Beispiel 1 erhaltenen ethanolischen Salzsäure (30,22g = 0,83 mol = 2,18 Äq. Salzsäure; 6,77g = 3,76 mol = 0,99 Äq. Wasser; 86,6g = 1,88 mol = 4,95 Äq. Ethanol) wurden auf 40°C erwärmt.

Dann wurden innerhalb von 30 Minuten 70,0g (0,38 mol) 2,2-Dichlorphenylacetonitril bei 40°C zudosiert und nach erfolgter Zugabe weitere 2 Stunden bei 40°C gerührt. Danach wurde auf 75°C erhitzt und weitere 3 Stunden gerührt. Nach Kontrolle der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch auf 30°C abgekühlt und 115g Wasser zugegeben.

Das Gemisch wurde bis zum vollständigen Lösen des Feststoffes (Ammoniumchlorid) gerührt. Danach wurde die organische Phase abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase mit 18g Hexan extrahiert. Der organische Extrakt wurde mit der zuvor erhaltenen Produktphase vereinigt und zunächst das Wasser am Wasserabscheider abgetrennt. Danach wurde bei Normaldruck zur Abtrennung von Ethanol und Hexan destilliert. Anschließend wurde bei 10 mbar bis zum Erreichen einer konstanten Siedetemperatur von 128°C andestilliert.

Der verbleibende Sumpf enthielt 93,9% w/w 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester
Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt über Kopf destilliert.

Ausbeute: 70g 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester (80% d.Th.) 99,4%w/w

Beispiel 4: Pilotierungsversuch Chlorierung Benzylcyanid zu 2,2-Dichlorphenylacetonitril

400kg (3385 mol) Benzylcyanid wurden in einen zuvor inertisierten Email-Kessel chargiert, danach wurden während einer Stunde bei 40-50°C 40kg (1096 mol = 0,324

Äq.) Salzsäuregas bei geöffnetem Abgasventil eingeleitet und dann das Abgasventil geschlossen.

Anschließend wurden 487kg (6859 mol = 2,026 Äq.) Chlor über 15 Stunden bei 55-60°C und 3-3,5 bar eingeleitet.

Nach Ende des Chloreinleitens wurde das Abgasventil geschlossen und 3 Stunden bei 60-63°C gerührt. Danach wurde der Kessel entspannt, und zum Austreiben von Chlor und HCl-Gas Stickstoff durchgeleitet.

Der Abgaswäscher wurde mit 475kg (10326 mol = 3,05Äq.) Ethanol und 94kg konzentrierter Salzsäure (3394 mol = 1 Äq. = 61,1kg Wasser und 901 Mol = 0,266 Äq. = 32,9kg Salzsäure) beschickt und das Abgas aus der Chlorierung bei 10-15°C bis zu einer Chlorkonzentration von max. 3% im Abgas eingeleitet. Dahinter war ein Sicherheitswäscher (mit 10%iger Natronlauge beschickt) geschaltet.

Das restliche Abgas wurde direkt in den oben beschriebenen Natronlauge-Wäscher eingeleitet.

Ausbeute:

636kg 2,2-Dichlorphenylacetonitril (~theoretische Ausbeute)

825kg 35,2%ige ethanolische Salzsäure (Ausbeute an HCl aus der Chlorierung: 89% d.Th.)

Beispiel 5: Herstellung von 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester aus 2,2-Dichlorphenylacetonitril (2. Stufe Pilotierung (Variante II))

410kg der gemäß Beispiel 4 erhaltenen ethanolischen Salzsäure (143,5kg = 3932 mol = 2,31Äq. Salzsäure; 30,5kg = 1694 mol = 1 Äq. Wasser; 236kg = 5130 mol = 3,02 Äq. Ethanol) wurden mit 100kg (2174 mol = 1,28 Äq.) Ethanol verdünnt und auf 40°C erwärmt.

Dann wurden innerhalb von 2 Stunden 316kg (1699 mol) 2,2-Dichlorphenylacetonitril bei 40°C zudosiert und nach erfolgter Zugabe eine weitere Stunde bei 40°C gerührt. Danach wurde auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden gerührt. Nach Kontrolle der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch auf 30°C abgekühlt.

Die erhaltene Suspension wurde in 570l Wasser eingetragen und bis zum vollständigen Lösen des Feststoffes (Ammoniumchlorid) gerührt. Danach wurde die organische Phase abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase mit 80kg Hexan extrahiert. Der organische Extrakt wurde mit der zuvor erhaltenen Produktphase vereinigt und zunächst bei Normaldruck bis 90°C andestilliert (zur Abtrennung von Ethanol, Wasser und Hexan) und anschließend bei 7 mbar bis 135°C fraktioniert.

Ausbeute: 325kg 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester (82% d.Th.) 98,8% w/w

Beispiel 6: Herstellung von 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester aus 2,2-Dichlorphenylacetonitril (2. Stufe Pilotierung (Variante I))

325,3kg (1749 mol) 2,2-Dichlorphenylacetonitril wurden mit 100kg (2174 mol = 1,28 Äq.) Ethanol verdünnt und auf 40°C erwärmt.

Dann wurden innerhalb von 3 Stunden 410kg der gemäß Beispiel 4 erhaltenen ethanolischen Salzsäure (143,5kg = 3932 mol = 2,25 Äq. Salzsäure; 30,5kg = 1694 mol = 0,97 Äq. Wasser; 236kg = 5130 mol = 2,93 Äq. Ethanol) bei 40°C zudosiert und nach erfolgter Zugabe weitere 3 Stunden bei 40°C gerührt. Danach wurde auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden gerührt. Nach Kontrolle der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch auf 30°C abgekühlt.

Die erhaltene Suspension wurde in 570l Wasser eingetragen und bis zum vollständigen Lösen des Feststoffes (Ammoniumchlorid) gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase mit 80kg Hexan extrahiert. Der organische Extrakt wurde mit der zuvor erhaltenen Produktphase ver-

einigt und zunächst bei 20-25°C und leichtem Unterdruck andestilliert (zur Abtrennung von Ethanol, Wasser und Hexan) und anschließend bei 7 mbar bis 135°C fraktioniert.

Ausbeute: 346,4kg 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester (85% d.Th.) 98,9% w/w

Beispiel 7: Herstellung von 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester aus 2,2-Dichlorphenylacetonitril (2. Stufe Pilotierung (Variante II mit Rückveresterung))

375kg der bei der Chlorierung gemäß Beispiel 4 erhaltenen ethanolischen Salzsäure (136,7kg = 3745 mol = 2,16 Äq. Salzsäure; 28,2kg = 1567,5 mol = 0,91 Äq. Wasser; 210,1kg = 4567 mol = 2,64 Äq. Ethanol) wurden mit 100kg (2174 mol = 1,26 Äq.) Ethanol verdünnt und auf 40°C erwärmt.

Dann wurden innerhalb von 2 Stunden 322kg (1732 mol) 2,2-Dichlorphenylacetonitril bei 40°C zudosiert und nach erfolgter Zugabe eine weitere Stunde bei 40°C gerührt. Danach wurde auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden gerührt. Nach Kontrolle der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch auf 30°C abgekühlt.

Die erhaltene Suspension wurde in 570l Wasser eingetragen und bis zum vollständigen Lösen des Feststoffes (Ammoniumchlorid) gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase mit 80kg Hexan extrahiert. Der organische Extrakt wurde mit der zuvor erhaltenen Produktphase vereinigt und zunächst bei Normaldruck bis 120°C andestilliert (zur Abtrennung von Ethanol, Wasser und Hexan). Da das Rohprodukt zu viel organische Säuren (aus Hydrolyse des Produktes) enthielt, wurden 40kg Hexan und 20kg Ethanol zugegeben und erneut bei Normaldruck bis 120°C destilliert. Anschließend wurde das Rohprodukt bei 7 mbar bis 135°C fraktioniert.

Ausbeute: 329kg 2,2-Dichlorphenylethylsäureethylester (81,5% d.Th.) 98,0% w/w

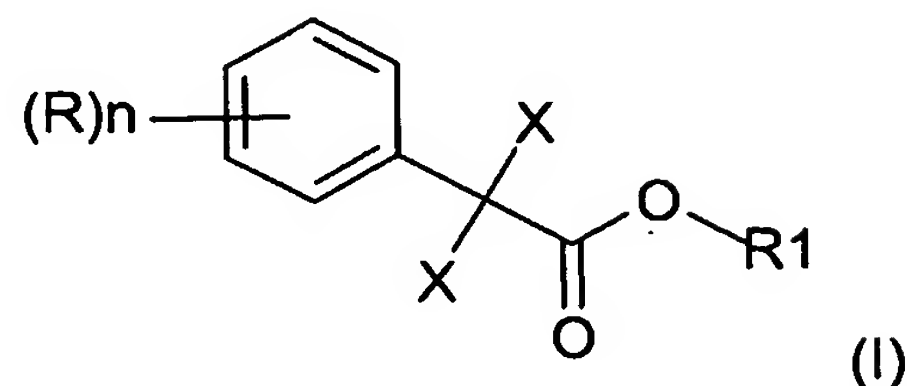
Beispiel 8 Rückveresterung Labor

11,3g 2,2-Dichlorphenylelessigsäureethylester mit einem Gehalt von 0,13% w/w Phenylglyoxylsäure (einem Hydrolyseprodukt von 2,2-Dichlorphenylelessigsäureethylester) wurden mit 2ml Hexan und 0,5ml Ethanol für 2 Stunden auf 70°C erhitzt. Danach wurden die Lösungsmittel abdestilliert.

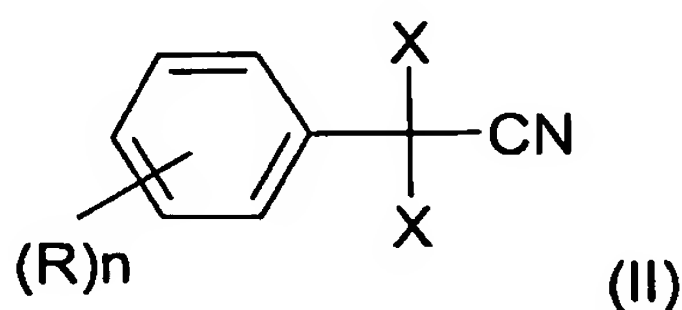
Ergebnis: Der Gehalt an Phenylglyoxylsäure sinkt auf 0,01% w/w

Patentansprüche:

1. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dichloro- oder Dibromophenyllessigsäurealkylester der Formel



in der X Cl oder Br ist, n eine ganze Zahl von 1 bis 5 sein kann, R Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C₁-C₈-Alkoxy, Aryloxy oder Halogen und R1 C₁-C₈-Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass ein 2,2-Dichloro- oder Dibromphenylacetonitril der Formel



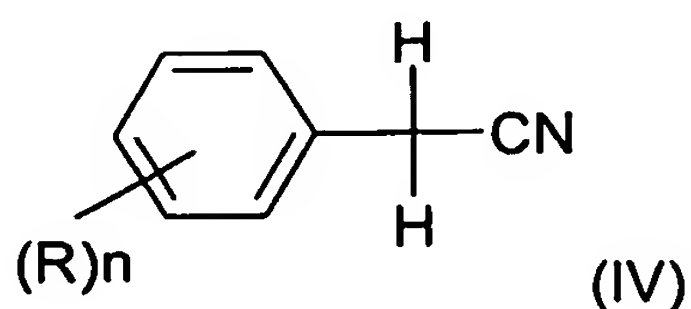
in der X, n und R wie oben definiert sind,
in 0,8 bis 2 mol Wasser pro mol Nitril der Formel (II), 1 bis 8 mol Alkohol der Formel



in der R1 wie oben definiert ist, pro mol Nitril der Formel (II) und
in Gegenwart von 1 bis 3 mol HCl oder HBr pro mol Nitril der Formel (II), gegebenenfalls in Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels zu dem entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromophenyllessigsäurealkylester der Formel (I) umgesetzt wird, wobei die Reaktionstemperatur in der ersten Phase der Umsetzung bei 30 bis 60°C und in der zweiten Phase bei 60 bis 100°C liegt, worauf nach erfolgter Umsetzung das Reakti-

onsgemisch auf 20 bis 40°C abgekühlt und mit Wasser verdünnt wird, und der entsprechende 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) isoliert wird.

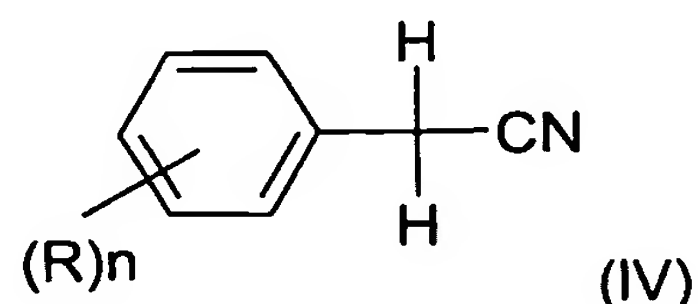
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Fluor, Brom oder Jod bedeutet und n, falls R nicht Wasserstoff ist, eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol der Formel (III) Methanol, Ethanol oder n-Butanol eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für den Fall, dass der Alkohol der Formel (III) in einer Menge von 1 bis zu 3 mol pro mol Nitril der Formel (II) eingesetzt wird, die Umsetzung in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel aus der Gruppe Methyl-tert.butylether, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykoldimethylether, Toluol, Hexan, Heptan, Dichlormethan oder Chlorbenzol durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als HCl oder HBr das HCl- bzw. HBr-Abgas, das bei der Umsetzung von gegebenenfalls substituierten Benzylcyanid der Formel



in der n und R wie in der Formel (I) definiert sind, mit Chlor, in Gegenwart katalytischer Mengen an Salzsäuregas, bzw. mit einem Bromierungsmittel zu dem korrespondierenden Nitril der Formel (II) erhalten wird, eingesetzt wird, wodurch eine direkte Kopplung der Herstellung des Nitrils der Formel (II) an die Herstellung

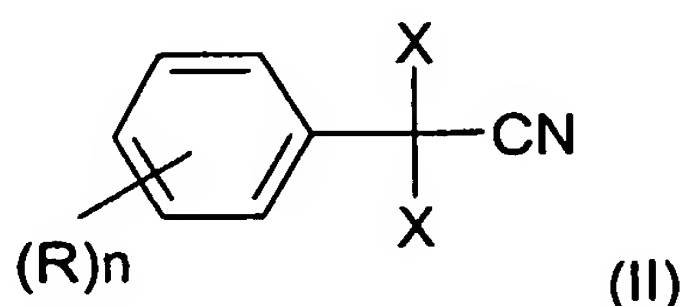
des entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylesters der Formel (I) erzielt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass in einer 1. Stufe ein gegebenenfalls substituiertes Benzylcyanid der Formel

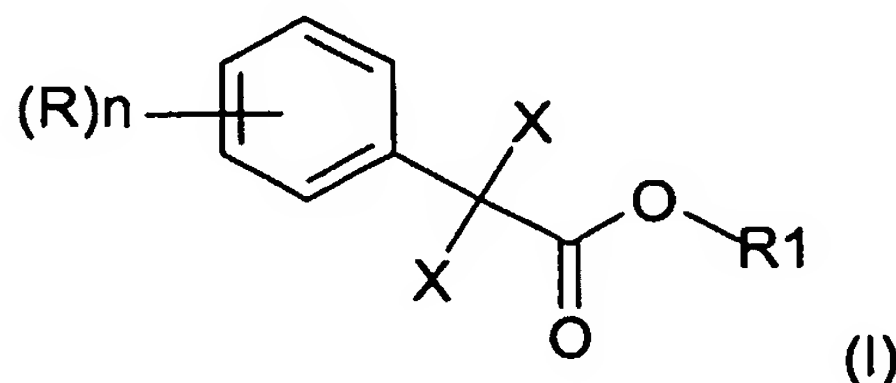


in der n eine ganze Zahl von 1 bis 5 sein kann und R Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, Aryl, Heteroaryl, C₁-C₈-Alkoxy, Aryloxy oder Halogen und R₁ C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

mit Chlor, in Gegenwart katalytischer Mengen an Salzsäuregas, bzw. mit einem Bromierungsmittel zu dem korrespondierenden Nitril der Formel



in der n und R wie oben definiert sind, und X Cl oder Br bedeutet, umgesetzt wird und das sich bildende HCl- bzw. HBr-Abgas in der zweiten Stufe zur Umsetzung des Nitrils der Formel (II) zu dem entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel



in der X, n und R wie oben definiert sind und R1 C₁-C₈-Alkyl bedeutet, eingesetzt wird, wobei die Umsetzung zu dem entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) in einer zweiten Stufe in 0,8 bis 2 mol Wasser pro mol Nitril der Formel (II), 1 bis 8 mol Alkohol der Formel R1OH (III)

in der R1 wie oben definiert ist, pro mol Nitril der Formel (II) und mit 1 bis 3 mol HCl- bzw. HBr in Form des Abgases aus der 1. Stufe pro mol Nitril der Formel (II), gegebenenfalls in Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels erfolgt und die Reaktionstemperatur in der ersten Phase der Umsetzung bei 30 bis 60°C und in der zweiten Phase bei 60 bis 100°C liegt, worauf nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch auf 20 bis 40°C abgekühlt und mit Wasser verdünnt wird, und der entsprechende 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) isoliert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Umsetzung des Nitrils der Formel (II) ein Alkohol/Wasser/HCl- bzw. HBr-Gemisch verwendet wird, das durch Einleiten von HCl-Gas bzw. HBr-Gas in eine Mischung aus Wasser und Alkohol, oder durch Einleiten von HCl-Gas bzw. HBr-Gas in eine Lösung aus Alkohol und wässriger HCl bzw. HBr, oder durch Einleiten von HCl-Gas bzw. HBr-Gas in Alkohol mit anschließendem Verdünnen mit Wasser erhalten wird, wobei das gewünschte Molverhältnis im Alkohol/Wasser/HCl- bzw. HBr-Gemisch gegebenenfalls durch Verdünnen der vorhandenen wässrigen, alkoholischen HCl- bzw. HBr-Lösung mit Alkohol und/oder Wasser eingestellt werden kann.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als HCl-Gas bzw. HBr-Gas ein gemäß Anspruch 5 erhaltenes Abgas aus der Umsetzung eines Benzylcyanids der Formel (IV) zu dem korrespondierenden Nitril der Formel (II) eingesetzt wird, wodurch die Herstellung des Nitril der Formel (II) nicht direkt mit der Herstellung des 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylesters der Formel (I) gekoppelt werden muss, und HCl bzw. HBr, die als Abgas bei der Her-

stellung des Nitrils der Formel (II) erhalten werden auch in Form des Alkohol/Wasser/HCl- bzw. HBr-Gemisches zwischengelagert werden können.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Isolierung der entsprechenden 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) soviel Wasser zugesetzt wird, dass das ausgefallene Ammoniumchlorid bzw. -bromid gerade gelöst wird und eine Phasentrennung eintritt, worauf, gegebenenfalls nach Extraktion der wässrigen Phase, von der organischen Phase zunächst bei Normaldruck und einer Temperatur bis maximal 90°C Wasser, Alkohol und gegebenenfalls vorhandenes Extraktionsmittel und anschließend unter Vakuum Nebenprodukte bis zum Erreichen einer konstanten Siedetemperatur abdestilliert werden, sodass der entsprechende 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) im Sumpf verbleibt, der gegebenenfalls zur weiteren Reinigung über Kopf destilliert werden kann, oder worauf, gegebenenfalls nach Extraktion der wässrigen Phase, von der organischen Phase zuerst das Wasser am Wasserscheider abgetrennt wird und anschließend bei Normaldruck Alkohol und gegebenenfalls vorhandenes Extraktionsmittel abdestilliert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der rohe 2,2-Dichloro- oder Dibromo-phenylelessigsäurealkylester der Formel (I) für den Fall, dass dieser zuviel organische Säure enthält, mit einem Extraktionsmittel aus der Gruppe Hexan, Heptan, Toluol, Ether oder Ester und dem entsprechenden Alkohol der Formel (III) versetzt wird und erneut destillativ aufgearbeitet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/22 C07C69/65

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 075 356 A (STAMICARBON) 30 March 1983 (1983-03-30) cited in the application the whole document	1-4, 9, 10
A	EP 0 518 412 A (DSM NV) 16 December 1992 (1992-12-16) cited in the application the whole document	1, 6
A	DE 28 27 977 A (BAYER AG) 17 January 1980 (1980-01-17) example 3	1, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2003

Date of mailing of the international search report

01/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02407

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0075356	A	30-03-1983	NL 8104286 A	18-04-1983
			CA 1212684 A1	14-10-1986
			DE 3265083 D1	05-09-1985
			EP 0075356 A1	30-03-1983
			JP 58062135 A	13-04-1983
EP 0518412	A	16-12-1992	NL 9100979 A	04-01-1993
			AT 163405 T	15-03-1998
			CA 2070577 A1	08-12-1992
			DE 69224492 D1	02-04-1998
			DE 69224492 T2	05-11-1998
			EP 0518412 A1	16-12-1992
			ES 2113402 T3	01-05-1998
			JP 3305356 B2	22-07-2002
			JP 5155839 A	22-06-1993
			KR 232412 B1	01-12-1999
			MX 9202657 A1	01-01-1993
			US 5274165 A	28-12-1993
DE 2827977	A	17-01-1980	DE 2827977 A1	17-01-1980
			BR 7903972 A	11-03-1980
			DK 266879 A	27-12-1979
			EP 0006539 A1	09-01-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02407

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/22 C07C69/65

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 075 356 A (STAMICARBON) 30. März 1983 (1983-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-4, 9, 10
A	EP 0 518 412 A (DSM NV) 16. Dezember 1992 (1992-12-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1, 6
A	DE 28 27 977 A (BAYER AG) 17. Januar 1980 (1980-01-17) Beispiel 3 -----	1, 6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0075356	A	30-03-1983	NL 8104286 A	18-04-1983
			CA 1212684 A1	14-10-1986
			DE 3265083 D1	05-09-1985
			EP 0075356 A1	30-03-1983
			JP 58062135 A	13-04-1983
EP 0518412	A	16-12-1992	NL 9100979 A	04-01-1993
			AT 163405 T	15-03-1998
			CA 2070577 A1	08-12-1992
			DE 69224492 D1	02-04-1998
			DE 69224492 T2	05-11-1998
			EP 0518412 A1	16-12-1992
			ES 2113402 T3	01-05-1998
			JP 3305356 B2	22-07-2002
			JP 5155839 A	22-06-1993
			KR 232412 B1	01-12-1999
			MX 9202657 A1	01-01-1993
			US 5274165 A	28-12-1993
DE 2827977	A	17-01-1980	DE 2827977 A1	17-01-1980
			BR 7903972 A	11-03-1980
			DK 266879 A	27-12-1979
			EP 0006539 A1	09-01-1980